

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2001-057234**

(43)Date of publication of application : **27.02.2001**

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/58

(21)Application number : **11-232211**

(71)Applicant : **mitsui chemicals inc**

(22)Date of filing : **19.08.1999**

(72)Inventor : **HIBARA AKIO**

(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the life of a battery by using an electrolyte composed of a non-aqueous solvent and lithium salt, and having a leakage current value below a specific value per a specific amount of natural graphite.

SOLUTION: A non-aqueous electrolyte is composed of a non-aqueous solvent and lithium salt and has a leakage current value of below 0.25 μ A per natural graphite of 1 mg. The non-aqueous electrolyte of 3 g to natural graphite of 1 g is allowed to exist in an electrochemical element composed of an electrode including natural graphite as an active material, and another electrode including metallic lithium as an active material, voltage of 0.01 V is applied thereto at 60°C, and current flowing after 25 hours from the start of the application of voltage is measured as a leakage current value preferably. The non-aqueous solvent is preferably composed of 95-99.99 wt.% of cyclic carbonic ester and/or chained carbonic ester, and 0.01-5 wt.% of a compound capable of being hardly soluble in the electrolyte when it is electrochemically decomposed. A non-aqueous secondary battery consists of a negative electrode composed of a carbon material capable of doping and dedoping a lithium ion, a positive electrode and the non-aqueous electrolyte.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is nonaqueous electrolyte which is nonaqueous electrolyte containing a non-aqueous solvent and lithium salt, and is characterized by a leakage current value asked for the nonaqueous electrolyte by the following measuring method being below 0.25microper 1mg of natural graphites A.

3g is made for nonaqueous electrolyte to intervene to 1g of natural graphites in an electrochemistry element which consists of an electrode which uses a [measuring method of leakage current value] natural graphite as an active material, and an electrode of another side which uses a metal lithium as an active material, 0.01V are impressed to this element at 60 degrees C, a current value which flows 25 hours after voltage impression initiation is measured, and it considers as a leakage current value.

[Claim 2] Nonaqueous electrolyte according to claim 1 to which the aforementioned non-aqueous solvent is characterized by consisting of a compound which becomes at poor solubility at the electrolytic solution when electrochemically decomposed with an annular carbonate and/or a chain-like carbonate.

[Claim 3] Nonaqueous electrolyte according to claim 1 or 2 to which it is characterized by consisting of 0.01 - 5 % of the weight of compounds which become poor solubility at the electrolytic solution when the aforementioned non-aqueous solvent is electrochemically decomposed with an annular carbonate and/or 95 - 99.99 % of the weight of chain-like carbonates.

[Claim 4] Nonaqueous electrolyte according to claim 2 or 3 characterized by being at least one sort of compounds with which a compound which becomes poor solubility was chosen as the electrolytic solution from a group to which it consists of divinyl ethylene carbonate, vinyl ethylene carbonate, a maleic anhydride, phthalic anhydride, a FENI range (methyl carbonate), a divinyl sulfone, isocyanuric acid TORIKARUBOKISHI ethyl, and isocyanuric acid Tori (AKURIRO yloxy ethyl) when decomposed into the aforementioned electrochemistry target.

[Claim 5] A nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by including a negative electrode which consists a lithium ion of doping and a carbon material which can carry out undoping, a positive electrode, and said nonaqueous electrolyte according to claim 1 to 4.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the rechargeable battery using the nonaqueous electrolyte and it which raised the battery life in details more about nonaqueous electrolyte and a nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

[0002]

[Background of the Invention] The cell using nonaqueous electrolyte has high tension and high energy density, and since reliability, such as keeping, is high, it is widely used as a power supply of consumer electronics. Typical existence of the rechargeable battery which used such nonaqueous electrolyte especially is a rechargeable lithium-ion battery.

[0003] As the electrolytic solution used for the rechargeable lithium-ion battery, the carbonate compound which has high dielectric constants, such as propylene carbonate and ethylene carbonate, is used as a solvent, or it considers as a mixed solvent with hypoviscosity carbonate compounds, such as diethyl carbonate, and the solution which dissolved electrolytes, such as LiBF₄, LiPF₆, LiClO₄, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, and Li₂SiF₆, in it is used abundantly.

[0004] Moreover, as a negative electrode of a rechargeable lithium-ion battery, the occlusion of a lithium and the carbon material which can be emitted are mainly used, and is specifically classified into the graphite carbon material and the amorphous carbon material. The spacing of the (002) field of a graphite carbon material is a high crystallinity material 0.34nm or less, and an amorphous carbon material is a material with which the spacing of a field (002) exceeds 0.34nm. Since the lithium ion battery which used the graphite carbon material has large specific gravity with a small change of charge and discharge voltage, it has an advantage, like the discharge capacity per volume is large, and the lithium ion battery which used the amorphous carbon material on the other hand has the advantage of excelling in the charge-and-discharge cycle property that the discharge capacity per weight is large.

[0005] By the cell which used such the electrolytic solution and a negative electrode, the reductive cleavage of a solvent tends to start at the time of first time charge, and the charge-and-discharge effectiveness at that time tends to fall. If high crystallinity carbon materials, such as a graphite, are used for a negative electrode and propylene carbonate and butylene carbonate are especially used as a non-aqueous solvent, the reductive cleavage of a solvent may occur violently at the time of charge, and the insertion reaction to the graphite of a lithium ion may hardly advance.

[0006] For this reason, although it is a solid-state in ordinary temperature as a non-aqueous solvent, the ethylene carbonate in which reductive cleavage cannot occur easily continuously is mixed to propylene carbonate, or the formula of restricting the content of the propylene carbonate in the electrolytic solution is taken. The reductive cleavage of a non-aqueous solvent was suppressed by it, and amelioration of the charge-and-discharge effectiveness at the time of first time charge and discharge has been achieved. However, the cure is demanded also from the lowering of a battery life which is easy to take place when elevated-temperature conservation and a charge-and-discharge cycle are repeated and which is considered to originate in very small reductive cleavage.

[0007] The method of adding various kinds of additives to an electrolyte as a method of raising the elevated-temperature conservation property and charge-and-discharge cycle property of a cell is proposed. Generally, since the charge-and-discharge reacting weight to the electrode which stands in a row and happens to a electrolysis reaction and coincidence to the electrolysis reacting weight of the electrolytic solution on an electrode being dramatically very small is dramatically large, the decomposition current by the electrolysis reaction is buried in the charge-and-discharge reaction current, and cannot measure the very small electrolysis reaction on an electrode to accuracy by the usual methods, such as cyclic voltammetry which evaluates electrochemical stability. Therefore, the actual condition is whether the very small electrolysis reaction on an electrode is controlled in what kind of operation, and the elevated-temperature conservation property and charge-and-discharge cycle property of a cell are raised, and that what kind of no additives are still known.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, this invention aims at offering the nonaqueous electrolyte which improved the elevated-temperature conservation property of a cell etc., and offer of the rechargeable battery which raised the battery life using the nonaqueous electrolyte.

[0009]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention is nonaqueous electrolyte containing a non-aqueous solvent and lithium salt, and the nonaqueous electrolyte is related with nonaqueous electrolyte whose leakage current value calculated by the following measuring method is below 0.25microper 1mg of natural graphites A.

[0010] 3g is made for nonaqueous electrolyte to intervene to 1g of natural graphites in an electrochemistry element which consists of an electrode which uses a [measuring method of leakage current value] natural graphite as an active material, and an electrode of another side which uses a metal lithium as an active material, 0.01V are impressed to this element at 60 degrees C, and a current value which flows 25 hours after voltage impression initiation is measured, and let that value be a leakage current value.

[0011] As the aforementioned non-aqueous solvent, when [like an annular carbonate and/or a chain-like carbonate divinyl ethylene carbonate and vinyl ethylene carbonate, a maleic anhydride, phthalic anhydride, a FENI range (methyl carbonate), a divinyl sulfone isocyanuric acid TORIKARUBOKISHI ethyl and isocyanuric acid Tori (AKURIRO yloxy ethyl)] decomposed electrochemically, it is desirable that compounds which become poor solubility are consisted of by the electrolytic solution. Moreover, as lithium salt which dissolves in the electrolytic solution, LiPF₆ and LiBF₄ grade are desirable and the concentration has the desirable range of 0.1-3 (a mol/l).

[0012] Moreover, this invention relates to a nonaqueous electrolyte rechargeable battery containing a negative electrode which consists a lithium ion of doping and a carbon material which can carry out undoping, a positive electrode, and the aforementioned nonaqueous electrolyte.

[0013]

[Detailed Description of the Invention] Next, each configuration of the rechargeable battery using the nonaqueous electrolyte and it concerning this invention is explained concretely.

[0014] ** Water ** Solution The nonaqueous electrolyte concerning liquid this invention is the electrolytic solution containing a non-aqueous solvent and the lithium salt as an electrolyte, and it is desirable for the leakage current value observed when it measures by the method of mentioning this nonaqueous electrolyte later to be below 0.15microA more preferably below 0.20microA below 0.25microper 1mg of natural graphites A.

[0015] Although the current which flows when fixed voltage is impressed to the electrochemistry element which consists of a positive electrode, a negative electrode, and nonaqueous electrolyte is divided roughly into the current consumed by the charge-and-discharge reaction of an electrochemistry element, and the current consumed by electrolysis of the non-aqueous solvent on an electrode, if time amount which continues impressing fixed voltage to an electrochemistry element is lengthened, the current value consumed by charge and discharge will become small gradually, and will approach 0 in approximation. Therefore, the current value measured after continuing impressing fixed time amount and fixed voltage is mostly equivalent to the current value consumed by electrolysis of the non-aqueous solvent on an electrode.

[0016] Therefore, the above mentioned current value is a value when the charge and discharge current in the inside of a cell approaches 0 in approximation, the excessive side reaction which decomposition of the non-aqueous solvent in the inside of a cell is controlled as the current value is less than [0.25microA/mg], and has an adverse effect on a cell property cannot occur easily, and has become, as a result, an elevated-temperature conservation property, a charge-and-discharge cycle property, etc. of a cell are improved, and its battery life improves. So, such nonaqueous electrolyte is suitable as the electrolytic solution for a primary cell and rechargeable batteries. On these descriptions, this current value is henceforth called a "leakage current value."

[0017] A leakage current value is measured using the equipment described below. That is, while constitutes an electrochemistry element and the electrode which uses a natural graphite as an active material is prepared as an electrode. As a natural graphite, China-Vietnam graphite mill trade name LF-18A can be used, for example, and the amount of natural graphites is set to 15mg or more, and the amount of superintendent officers of an electrode is made into about two 10 - 15 mg/cm. In addition, that to which the natural graphite to be used performed surface treatment is not suitable, and it is not appropriate to carry out a reuse from what, and repeated 20 or more cycle charge-and-discharge actuation, or performed the elevated-temperature conservation test, either. [what] [carrying out the mothball for two weeks or more as an electrochemistry cel]

[0018] As another electrode, the electrode which uses a metal lithium as an active material is prepared. If the porous membrane of the electric insulation to which impregnation of the nonaqueous electrolyte was carried out is made to intervene between two electrodes, the electrochemistry element for measurement will be done. LiPF₆ which is an electrolyte at nonaqueous electrolyte -- a non-aqueous solvent -- 0.5-2 -- it is dissolving by the concentration of 0.7-1.5 (a mol/l) preferably. Here, let the weight ratio of an electrode and nonaqueous electrolyte be nonaqueous electrolyte 2-4 to a natural graphite 1.

[0019] Thus, after aging beforehand for the manufactured electrochemistry element, 0.01V are impressed at 60 degrees C, and impression is continued for it for 25 hours. As that example was shown in drawing 3, the current value which flows for this electrochemistry element with impression, i.e., a leakage current value, decreases gradually, and if 15 hours is exceeded, it will turn into about 1 constant value. Therefore, measurement of the leakage current impresses 0.01V at 60 degrees C, calculates the measured value 25 hours after impression initiation, converts the measured value (muA) into the value per 1mg of natural graphites, and makes the reduced property a leakage current value (muA/mg).

[0020] The nonaqueous electrolyte concerning configuration this invention of nonaqueous electrolyte dissolves lithium salt in a non-aqueous solvent, it is the electrolytic solution on which it acts as an electrolyte, and, as for the nonaqueous electrolyte used, the above-mentioned leakage current value is measured below at 0.25microper 1mg of natural graphites A.

[0021] As lithium salt usable as an electrolyte, lithium salt, such as LiF, LiCl, LiBr, LiI, Li₂SO₄, LiOH, LiSO₃C H₃, LiSO₃C₆H₄CH₃, LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄ and LiAsF₆, Li₂SiF₆, LiC₄F₉SO₃, and LiC₈F₁₇SO₃, is mentioned.

[0022] Moreover, the lithium salt shown by the following general formula can also be used. LiOSO two R₈, LiN (SO two R₉) (SO two R₁₀), LiC (SO two R₁₁) (SO two R₁₂) (SO two R₁₃), LiN (SO₂OR₁₄) (SO₂OR₁₅) (here, even if R₈-R₁₅ are mutually the same, they may differ from each other, and they are the perfluoroalkyl radical of carbon numbers 1-6). These lithium salt may be used independently, and it may use it, combining two or more sorts and mixing it.

[0023] Among these, LiPF₆, LiBF₄, LiOSO two R₈, and LiN (SO two R₉) (SO two R₁₀), LiC (SO two R₁₁) (SO two R₁₂) (SO two R₁₃) and LiN (SO₂OR₁₄) (SO₂OR₁₅) are desirable, and LiPF₆ and LiBF₄ are used further most preferably.

[0024] As a non-aqueous solvent, they are others [carbonate]. Methyl formate, ethyl formate, Propyl formate, methyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate, methyl propionate, Chain-like carboxylate, such as ethyl propionate Phosphoric ester, such as trimethyl phosphate, The chain-like ether, such as dimethoxyethane Cyclic ether, such as a tetrahydrofuran, Amides, such as dimethylformamide Chain-like carver mates, such as methyl-N and N-dimethyl carver mate, Cyclic ester, such as gamma-butyrolactone Annular sulfones, such as a sulfolane, Annular carver mates, such as N-methyl oxazolidinone Cyclic amide, such as N-methyl pyrrolidone Solvents, such as annular urea, such as N and N-dimethyl imidazolidone, and such mixture can be used.

[0025] Also in these non-aqueous solvents, a point to the carbonate or chain-like carboxylate of electrochemical stability is desirable, and it is still more desirable that they are an annular carbonate and a chain-like carbonate. As an example of an annular carbonate, ethylene carbonate, propylene carbonate, 1, 2-butylene carbonate, 2, 3-butylene carbonate, 1, 2-pentene carbonate, 2, and 3-pentene carbonate etc. is mentioned. As a chain-like carbonate, dimethyl carbonate, methylethyl carbonate, diethyl carbonate, methylpropyl carbonate, methyl isopropyl carbonate, ethyl propyl carbonate, etc. are mentioned.

[0026] both are mixed and used for an annular carbonate and a chain-like carbonate -- desirable -- the mixed rate at that time -- weight % -- expressing -- an annular carbonate:chain-like carbonate -- 5:95-95:5 -- it is 20:80-60:40 preferably.

[0027] Moreover, to the nonaqueous electrolyte concerning this invention, it is desirable to mix a small amount of additive of fusibility to a solvent in addition to the aforementioned non-aqueous solvent. As such an additive, when decomposed electrochemically, it is the compound which becomes poor solubility to the electrolytic solution, for example, the compound which has two or more reacting points in intramolecular can be suitably used like the unsaturated compound which has a multiple bond like a carbon-carbon double bond, and isocyanuric acid ester.

[0028] The following compound can be mentioned as an example.

(a) An unsaturated compound like divinyl ethylene carbonate, vinyl ethylene carbonate, AKURIRO yloxy methyl ethylene carbonate, METAKURIRO yloxy methyl ethylene carbonate, the partial saturation carbonate compound (b) maleic acid that has a double bond like a FENI range (methyl carbonate), a maleic anhydride, N-ethyl malei mide, a phthalic acid, phthalic anhydride, SURUHOREN, and a divinyl sulfone [0029] (c) Isocyanuric acid TORIKARUBOKISHI ethyl, isocyanuric acid Tori (methoxy carbonylethyl), isocyanuric acid Tori (ethoxy carbonylethyl) and isocyanuric acid trialkyl (alkyl group: -- methyl --) Ethyl, propyl, isocyanuric acid Tori (trimethoxysilylpropyl), Isocyanuric acid Tori (hydroxyethyl), isocyanuric acid Tori (glycidyl), Isocyanuric acid Tori (AKURIRO yloxy ethyl), isocyanuric acid Tori (meta-KURIRO yloxy ethyl), isocyanuric acid TORIBINIRU, an isocyanuric acid triaryl, and the isocyanuric acid ester [0030] like isocyanuric acid triphenyl Also in these, divinyl ethylene carbonate, vinyl ethylene carbonate, a maleic anhydride, phthalic anhydride, a FENI range (methyl carbonate), a divinyl sulfone, isocyanuric acid TORIKARUBOKISHI ethyl, and isocyanuric acid Tori (AKURIRO yloxy ethyl) are desirable. [0031] As for these additives, it is desirable to carry out addition mixing so that it may become the rate of 95 - 99.99 % of the weight of non-aqueous solvents and 0.01 - 5 % of the weight of additives into nonaqueous electrolyte. If it is within the limits of this, the effect of decreasing a leakage current value can appear and the elevated-temperature conservation property and charge-and-discharge cycle of a cell can be raised.

[0032] the lithium salt as an electrolyte is dissolved into the non-aqueous solvent containing the aforementioned additive -- having -- 0.1-3 (a mol/liter) -- preferably, it is prepared by the density range of 0.5-2 (a mol/liter), and is used for it. Additives, such as a stabilizer, can be suitably added to nonaqueous electrolyte if needed.

[0033] Whether it is desirable when using it in the state of the solution which dissolved lithium salt in the non-aqueous solvent makes lithium ion conductivity high, and it uses the solution in the condition of having sunk into the porous insolubility macromolecule or it uses the nonaqueous electrolyte explained until now in the state of the gel polyelectrolyte made to swell a polymeric material with the electrolytic solution, it may be used in the condition of having sunk into inorganic support, such as an alumina and a silica, further.

[0034] 2 [s] degree ** The rechargeable battery concerning pond this invention consists of a negative electrode containing the carbon material in which the dope of a lithium ion and a dedope are possible as a negative-electrode active material, a positive electrode, and above-mentioned nonaqueous electrolyte.

[0035] As a negative-electrode active material, the carbon material in which the dope of a lithium ion and a dedope are possible is used, and it divides roughly as a carbon material desirable in it, and is classified into a graphite carbon material and an amorphous carbon material. A graphite carbon material is a material with which the spacing of the (002) field consists of crystalline high carbon 0.34nm or less, and an amorphous carbon material is a material with which the spacing of a field (002) exceeds 0.34nm. when a graphite carbon material is used especially, the effect of decreasing the leakage current is high and, specifically, what calcinated the substrate containing a natural graphite, a mesophase carbon fiber, a mesophase carbon micro bead, and the carbon of other versatility above 2000 degrees C, pyrolytic graphite, etc. are mentioned.

[0036] Moreover, as positive active material which constitutes a positive electrode, the multiple oxide, LiCoO₂ and LiMnO₂, which consists of a lithium and transition metals, LiMn₂O₄, LiNiO₂, LiNiXCo(1-X) O₂ or a transition-metals oxide and a sulfide 2, for example, MoS, V₂O₅, TiO₂ and MnO₂, or a conductive polymer, for example, a poly aniline-disulfide compound, can be used. [for example,] The multiple oxide which especially consists of a lithium and transition metals is desirable.

[0037] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery using such a material can be fabricated and used for configurations, such as cylindrical, a coin mold, a sheet mold, or a square shape. A cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery is explained as an example of representation. As that structure is shown in drawing 1, this cell is contained with the cell can 5

through the separator 3 with which the negative electrode 1 which applies a negative-electrode active material to the negative-electrode charge collector 9, and becomes it, and the positive electrode 2 which comes to apply positive active material to the positive-electrode charge collector 10 were poured into nonaqueous electrolyte, where [of winding and this winding object] an electric insulating plate 4 is laid up and down. the cell can 5 -- the cell lid 7 -- the ** ROGASU blanket 6 -- minding -- by closing, it is attached, connects with a negative electrode 1 or a positive electrode 2 electrically through the negative-electrode lead 11 and the positive-electrode lead 12, respectively, and is functioning as the negative electrode or positive electrode of a cell.

[0038] In drawing 1, although the porous film is used as a separator 3, and impregnation of the case of the gel polyelectrolyte made to swell a polymeric material in nonaqueous electrolyte and the nonaqueous electrolyte was carried out to inorganic support, such as an alumina and a silica, as an electrolyte, a separator is not necessarily required for a case.

[0039] By this cell, as for the positive-electrode lead 12, electrical installation with the cell lid 7 is planned through the sheet metal 8 for current cutoff. When the pressure inside a cell rises, the sheet metal 8 for current cutoff is pushed up, and deforms, the positive-electrode lead 12 leaves the above-mentioned sheet metal 8 and the welded portion, and is cut, and it is that current is intercepted as like.

[0040] Drawing 2 is the example of a coin mold nonaqueous electrolyte rechargeable battery. By this cell, the laminating of the disc-like negative electrode 13, the disc-like positive electrode 14, the separator 15 containing nonaqueous electrolyte, aluminum or the stainless board 17, and the spring 20 is carried out in a negative electrode 13, a separator 15, a positive electrode 14, aluminum or the stainless board 17, and the sequence of a spring 20. each part article is contained with the cell can 16 in the state of this laminating -- having -- the cell can top 19 -- a gasket 18 -- minding -- it is attached by closing. The same thing as the above is used as a negative electrode 13, a separator 15, and a positive electrode 14. Moreover, the thing of the construction material of the stainless steel by which the cell can 16, the cell can top 19, and a spring 20 cannot be easily corroded with the electrolytic solution is used.

[0041]

[Example] Next, although this invention is concretely explained through an example, this invention is not limited at all by these examples.

[0042] First, the natural-graphite electrode and LiCoO₂ electrode were produced, Li-natural-graphite cell and the LiCoO₂-natural-graphite cell were produced using it, it was attached to each cell, and the leakage current value and the elevated-temperature conservation property were measured.

[0043] as a <production of natural-graphite electrode> graphite carbon material, a natural graphite (a China-Vietnam graphite company product, LF-18A) is prepared, this natural-graphite powder 87 weight section and the polyvinylidene fluoride (PVDF) 13 weight section of a binder are mixed, and it distributes to N-methyl pyrrolidinone of a solvent -- making -- a natural graphite -- a mixture -- the slurry was prepared. this negative electrode -- a mixture -- after making the charge collector with a thickness of 18 micrometers made from band-like copper foil apply and dry a slurry, it pressed, this was pierced to discoid with a diameter of 14mm, and the coin-like natural-graphite electrode was obtained. this natural-graphite electrode -- the thickness of a mixture was 110 micrometers and weight was 14mm of 20 mg/phi.

[0044] the <production of LiCoO₂ electrode> LiCoO₂ (Honjo FMC energy systems company product, HLC-21) 90 weight section, the graphite 6 weight section as electric conduction material, the acetylene black 1 weight section, and the polyvinylidene fluoride (PVDF) 3 weight section as a binder are mixed, and it distributes to N-methyl pyrrolidinone of a solvent -- making -- LiCoO -- the slurry was prepared 2 mixture. this LiCoO -- after making aluminum foil with a thickness of 20 micrometers apply and dry a slurry 2 mixture, it pressed, this was pierced to discoid with a diameter of 13mm, and LiCoO₂ electrode was produced. The thickness of LiCoO₂ mixture was 90 micrometers and weight was 13mm of 35 mg/phi.

[0045] The coin mold cell shown in <production of Li-natural-graphite cell> drawing 2 was produced. That is, the laminating of the separator 15 with 25 micrometers [in the metal lithium foil 13 with a thickness of 0.3mm and thickness] and a diameter of 19mm made from a fine porosity polypropylene film was carried out to the cell can 16 of 2032 sizes made from stainless steel at the sequence of the metal lithium foil 13, a separator 15, and the natural-graphite electrode 14 for the natural-graphite electrode 14 with a diameter of 14mm and the diameter of 16mm.

[0046] Then, 0.05ml of nonaqueous electrolyte was poured into the separator 15, and the board 17 of further the product made from stainless steel with 1.5mm [in thickness] and a diameter of 15.5mm and the spring 20 were contained with the cell can 16. By closing the cell can top 19 at the last through the gasket 18 made from polypropylene, the airtightness in a cell was held and the coin mold Li-natural-graphite cell with a diameter [of 20mm] and a height of 3.2mm was produced.

[0047] The laminating of the separator 15 with 25 micrometers [in LiCoO₂ electrode / 14 / of with a <production of LiCoO₂-natural-graphite cell> diameter of 13mm, the natural-graphite electrode 13 with a diameter of 14mm, and thickness] and a diameter of 16mm made from a fine porosity polypropylene film was carried out to the cell can 16 of 2032 sizes made from stainless steel at the sequence of the natural-graphite electrode 13, a separator 15, and LiCoO₂ electrode 14.

[0048] Then, 0.03ml of nonaqueous electrolyte was poured into the separator 15, and the board 17 of further the product made from aluminum with 1.2mm [in thickness] and a diameter of 16mm and the spring 20 were contained with the cell can 16. By closing the cell can top 19 at the last through the gasket 18 made from polypropylene, the airtightness in a cell was held and the coin mold LiCoO₂-natural-graphite cell with a diameter [of 20mm] and a height of 3.2mm was produced.

[0049] In advance of leakage current value measurement of a <measurement of leakage current value> Li-natural-graphite cell, it aged on the conditions described below. After aging conditions discharge to 0V with the current density of about 0.6 mA/cm², they are held to 0V, make all charging time values 10 hours, after charging to 1.2V with the current density of about 0.6 mA/cm²

after that, are held to 1.2V and make all the charging times 10 hours. Next, only this actuation is two-cycle *****, using [after about 1.2mA /discharges to 0V with the current density of 2 cm, it holds to 0V and make all charging time values into 5 hours and] as 1 cycle charge-and-discharge actuation which holds to 1.2V and makes all the charging times 5 hours, after about 1.2mA /charges to 1.2V with the current density of 2 cm after that.

[0050] Next, temperature up of this cell was carried out to 60 degrees C, all 25-hour discharge was continued on condition that 0.2mA constant current and 0.01V constant voltage, the current value which flowed on the cell at this time was measured, and the current value change to a charging time value was pursued. The current value of 25 hours after was measured for leakage current value count.

[0051] In the case of the <elevated-temperature conservation test> Li-natural-graphite cell, it aged on the same conditions as the above first, and discharge of a total of 10 hours was carried out to it as a 3 cycle eye of a portion after that and the second half on condition that 2mA constant current and 0.01V constant voltage. Subsequently, after saving this cell for 14 days at a 60-degree C thermostat, charge of a total of 5 hours was performed on condition that 2mA constant current and 1.2V constant voltage. At this time, it asked for the ratio of the charge capacity after the conservation to the discharge capacity of 3 cycle eye before elevated-temperature conservation as a capacity survival rate (%). The elevated-temperature conservation property was evaluated based on this capacity survival rate.

[0052] In the case of the LiCoO₂-natural-graphite cell, it aged the following condition first. That is, on condition that 0.5mA constant current and the constant voltage of 4.2V, it charged until the current value of 4.2V was set to 0.05mA, and after that, on condition that 1mA constant current and the constant voltage of 3.0V, it discharged until the current value of 3.0V was set to 0.05mA. Subsequently, on condition that 1mA constant current and the constant voltage of 3.85V, it charged until the current value of 3.85V was set to 0.05mA.

[0053] Subsequently, it saved for one day at the 60-degree C thermostat, and after that, on condition that 1mA constant current and the constant voltage of 3.0V, it discharged until the current value of 3.0V was set to 0.05mA. It asked for the ratio of the discharge capacity after conservation to the charge capacity to 3.85V as a capacity survival rate (%) before the elevated-temperature conservation at this time.

[0054] (Example 1) 15.2g (100mmol) is dissolved in the mixed solvent of ethylene carbonate (EC, 39.8 % of the weight), dimethyl carbonate (DMC, 59.7 % of the weight), and divinyl ethylene carbonate (DVEC, 0.5 % of the weight), LiPF₆ is set to 100ml at 25 degrees C, and it is LiPF₆ concentration. The nonaqueous electrolyte of 1 (mol/l) was prepared.

[0055] The leakage current value was measured about this nonaqueous electrolyte. as drawing 3 showed, the current which flowed on Li-natural-graphite cell, i.e., the leakage current, became about 1 law in 15 - 25 hours, and the leakage current value of 25 hours after was 0.22microA per 1mg of natural graphites. Moreover, the elevated-temperature conservation property of Li-natural-graphite cell was investigated, and the capacity survival rate (%) was indicated to a table 1.

[0056] (Example 2) In the example 1, except having changed the mixed rate of ethylene carbonate (EC), dimethyl carbonate (DMC), and divinyl ethylene carbonate (DVEC), it was operated like the example 1 and the leakage current value was measured. Moreover, the capacity survival rate (%) was measured, and this nonaqueous electrolyte was applied to the LiCoO₂-natural-graphite cell, and it described in a table 1 collectively.

[0057] (Examples 3-10) In the example 1, it carried out like the example 1 except having used vinyl ethylene carbonate, a maleic anhydride, phthalic anhydride, a FENI range (methyl carbonate), isocyanuric acid TORIKARUBOKISHI ethyl, isocyanuric acid Tori (AKURIRO yloxy ethyl), and a divinyl sulfone instead of divinyl ethylene carbonate, respectively. The result of having measured the leakage current value was described in a table 1.

[0058] (Example 1 of a comparison) As nonaqueous electrolyte, except having used the mixed solvent of ethylene carbonate (EC, 40 % of the weight) and dimethyl carbonate (DMC, 60 % of the weight), it carried out like the example 1, the leakage current value was measured, and it indicated collectively to a table 1. Furthermore, it measured also about the capacity survival rate (%) of Li-natural-graphite cell and a LiCoO₂-natural-graphite cell, and described in a table 1.

[0059]

[A table 1]

	添加剤の種類	溶媒組成 (重量%)		漏れ電流値 (μ A/mg)	容量残存率 (%)	
		EC	DMC : 添加剤		電池A*	電池B**
実施例 1	ジビニルエチレンカーボネート	39.8	59.7	0.5	90	—
実施例 2	同上	39.2	58.8	2.0	—	88
実施例 3	ビニルエチレンカーボネート	39.8	59.7	0.5	—	—
実施例 4	無水マレイン酸	39.8	59.7	0.5	—	—
実施例 5	無水フタル酸	39.8	59.7	0.5	—	—
実施例 6	フェニレンジ (メチルカーボネート)	39.8	59.7	0.5	—	—
実施例 7	イソシアヌル酸トリカルボキシエチル	39.9	59.9	0.2	—	87
実施例 8	イソシアヌル酸トリ (アクリロイロキシエチル)	39.8	59.7	0.5	—	—
実施例 9	同上	39.2	58.8	2.0	—	86
実施例 10	ジビニルスルホン	39.2	58.8	2.0	—	90
比較例 1	なし	40	60	0	76	84

* 電池A : Li-天然黒鉛電池

** 電池B : LiCoO₂-天然黒鉛電池

[0060] The capacity survival rate in an elevated-temperature retention test was also so high that the leakage current value became small, and the result of examples 1-10 and the example 1 of a comparison showed that a battery life improved.

[0061]

[Effect of the Invention] Since the nonaqueous electrolyte of this invention made the leakage current value below 0.25microper 1mg of natural graphites A, it can control the electrolysis reaction of the non-aqueous solvent on an electrode to the minimum, and is stable nonaqueous electrolyte. Furthermore, the elevated-temperature conservation property of the rechargeable battery which used such nonaqueous electrolyte is improving, and it is thought that it contributes to amelioration of a charge-and-discharge cycle property and extension of a battery life.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-57234

(P2001-57234A)

(43)公開日 平成13年2月27日(2001.2.27)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームト(参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A 5 H 0 0 3

4/58

4/58

5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平11-232211

(22)出願日

平成11年8月19日(1999.8.19)

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 松原 昭男

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井化学株式会社内

(74)代理人 100075524

弁理士 中嶋 重光 (外1名)

Fターム(参考) 5H003 AA03 AA04 BA07 BB01 BB12

BD00 BD04

5H029 AJ04 AJ05 AK02 AK03 AK05

AK16 AL06 AL07 AM02 AM03

AM04 AM05 AM07 CJ08 CJ16

CJ28 EJ11 HJ01 HJ17

(54)【発明の名称】 非水電解液および非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 電池の高温保存特性を改良した非水電解液、またその非水電解液を使用して電池寿命を向上した二次電池を提供すること。

【解決手段】 非水溶媒とリチウム塩とを含む非水電解液であって、その非水電解液の漏れ電流値を天然黒鉛1mg当たり0.25μA以下とした。そのような非水電解液は、非水溶媒として環状および/または鎖状炭酸エステルにジビニルエチレンカーボネート、無水マレイン酸、イソシアヌル酸トリ(カルボキシエチル)のような電気化学的に分解された時に電解液に難溶性になる添加剤を配合した混合溶媒を用いることによって得ることができる。また、リチウムイオンをドーピング・脱ドーピングできる炭素材料の負極、正極、および前記の非水電解液から構成された二次電池である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】非水溶媒とリチウム塩とを含む非水電解液であって、その非水電解液は次の測定方法で求められる漏れ電流値が天然黒鉛1mg当たり0.25 μ A以下であることを特徴とする非水電解液。

【漏れ電流値の測定方法】天然黒鉛を活物質とする電極、および金属リチウムを活物質とする他方の電極とから構成される電気化学素子中に、非水電解液を天然黒鉛1gに対して3gを介在させ、この素子に60℃で0.01Vを印加し、電圧印加開始から25時間後に流れる電流値を測定して漏れ電流値とする。

【請求項2】前記の非水溶媒が、環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステルと、電気化学的に分解された時に電解液に難溶性になる化合物とからなることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液。

【請求項3】前記の非水溶媒が、環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステル95～99.99重量%と、電気化学的に分解された時に電解液に難溶性になる化合物0.01～5重量%とからなることを特徴とする請求項1または2に記載の非水電解液。

【請求項4】前記の電気化学的に分解された時に電解液に難溶性になる化合物が、ジビニルエチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、無水マレイン酸、無水フタル酸、フェニレンジ（メチルカーボネート）、ジビニルスルホン、イソシアヌル酸トリカルボキシエチル、およびイソシアヌル酸トリ（アクリロイロキシエチル）からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項2または3に記載の非水電解液。

【請求項5】リチウムイオンをドーピング・脱ドーピングできる炭素材料からなる負極と、正極と、前記請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液とを含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、非水電解液および非水電解液二次電池に関し、より詳細には、電池寿命を向上させた非水電解液およびそれを用いた二次電池に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】非水電解液を用いた電池は、高電圧かつ高エネルギー密度を有しており、また貯蔵性などの信頼性も高いことから、民生用電子機器の電源として広く用いられている。中でも、このような非水電解液を用いた二次電池の代表的存在は、リチウムイオン二次電池である。

【0003】そのリチウムイオン二次電池に使われる電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどの高誘電率を有するカーボネート化合物を溶媒とし、あるいはジエチルカーボネートなどの低粘度カーボネート化合物との混合溶媒とし、それにLiB

F₄、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、Li₂SiF₆などの電解質を溶解した溶液が多用されている。

【0004】また、リチウムイオン二次電池の負極としては、リチウムの吸蔵、放出が可能な炭素材料が主に用いられており、具体的には黒鉛質炭素材料と非晶質炭素材料とに分類されている。黒鉛質炭素材料は、その(002)面の面間隔が0.34nm以下の高結晶性材料であって、非晶質炭素材料は、(002)面の面間隔が0.34nmを越える材料である。黒鉛質炭素材料を使用したリチウムイオン電池は、充放電電圧の変化が小さい、比重が大きいため体積当たりの放電容量が大きいなどの利点を有しており、一方非晶質炭素材料を使用したリチウムイオン電池は、重量当たりの放電容量が大きい、充放電サイクル特性に優れるといった利点がある。

【0005】このような電解液と負極とを使用した電池では、初回充電時に溶媒の還元分解反応が起こり易く、その時の充放電効率が低下しがちである。特に、黒鉛などの高結晶性炭素材料を負極に使用し、非水溶媒としてプロピレンカーボネートやブチレンカーボネートを用いると、充電時に溶媒の還元分解反応が激しく起こり、リチウムイオンの黒鉛への挿入反応がほとんど進行しないことがある。

【0006】このために、非水溶媒として常温では固体であるが、還元分解反応が継続的に起こりにくいエチレンカーボネートをプロピレンカーボネートに混合したり、電解液中のプロピレンカーボネートの含有量を制限する等の処方がとられている。それによって非水溶媒の還元分解反応が抑えられ、初回充放電時の充放電効率の改良が図られてきた。しかし、高温保存や充放電サイクルを繰り返した場合に起こりやすい、微少な還元分解反応に起因すると思われる電池寿命の低下に対しても対策が求められている。

【0007】電池の高温保存特性や充放電サイクル特性を向上させる方法として、電解質に各種の添加剤を加える方法が提案されている。一般に、電極上での電解液の電気分解反応量は非常に微少であるのに対して、電気分解反応と同時に並列して起こる電極への充放電反応量は非常に大きいので、電気分解反応による分解電流は充放電反応電流に埋もれてしまい、電気化学的安定性を評価するサイクリックボルタンメトリー等の通常の方法では、電極上での微少な電気分解反応を正確に測定することはできない。従って、どのような種類の添加剤がいかなる作用で電極上の微少な電気分解反応を抑制し、電池の高温保存特性や充放電サイクル特性を向上させるのか、未だ何も知られていないのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、電池の高温保存特性等を改良した非水電解液を提供すること、およびその非水電解液を使用して電池寿命を向上さ

せた二次電池の提供を目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、非水溶媒とリチウム塩とを含む非水電解液であって、その非水電解液は次の測定方法で求められる漏れ電流値が天然黒鉛1mg当たり0.25 μ A以下である非水電解液に関する。

【0010】[漏れ電流値の測定方法]天然黒鉛を活物質とする電極、金属リチウムを活物質とする他方の電極とから構成される電気化学素子中に、非水電解液を天然黒鉛1gに対して3gを介在させ、この素子に60℃で0.01Vを印加し、電圧印加開始から25時間後に流れる電流値を測定し、その値を漏れ電流値とする。

【0011】前記の非水溶媒としては、環状炭酸エステルおよび/または鎖状炭酸エステルと、ジビニルエチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、無水マレイン酸、無水フタル酸、フェニレンジ（メチルカーボネート）、ジビニルスルホン、イソシアヌル酸トリカルボキシエチル、イソシアヌル酸トリ（アクリロイロキシエチル）のような電気化学的に分解された時に電解液に難溶性になる化合物とから構成されていることが好ましい。また、電解液に溶解するリチウム塩としては、LiPF₆、LiBF₄等が望ましく、その濃度は0.1～3（モル/l）の範囲が好ましい。

【0012】また本発明は、リチウムイオンをドーピング・脱ドーピングできる炭素材料からなる負極と、正極と、前記の非水電解液とを含む非水電解液二次電池に関するものである。

【0013】

【発明の具体的説明】次に本発明に係わる非水電解液およびそれを用いた二次電池の各構成について具体的に説明する。

【0014】非水電解液

本発明に係わる非水電解液は、非水溶媒と電解質としてのリチウム塩とを含有する電解液であって、この非水電解液を後述する方法で測定した時に観測される漏れ電流値が、天然黒鉛1mg当たり0.25 μ A以下、好ましくは0.20 μ A以下、より好ましくは0.15 μ A以下であることが望ましい。

【0015】正極と負極と非水電解液とからなる電気化学素子に一定電圧を印加した時に流れる電流は、電気化学素子の充放電反応に消費される電流と、電極上での非水溶媒の電気分解に消費される電流に大別されるが、電気化学素子に一定電圧を印加しつづける時間を長くすると、充放電に消費される電流値は徐々に小さくなり、近似的に0に近づく。従って、一定時間、一定電圧を印加しつづけた後に測定される電流値は、電極上での非水溶媒の電気分解に消費される電流値にほぼ相当してくる。

【0016】従って、前記した電流値は、電池中での充放電電流が近似的に0に近づいた時の値であって、その

電流値が0.25 μ A/mg以下であると、電池中での非水溶媒の分解が抑制され、かつ電池特性に悪影響を与える余分な副反応が起こりにくくなっており、その結果電池の高温保存特性や充放電サイクル特性などが改良され、電池寿命が向上する。それ故に、このような非水電解液は一次電池、二次電池用の電解液として好適である。この明細書では、この電流値を以降「漏れ電流値」と呼ぶ。

【0017】漏れ電流値は、次に記す装置を用いて測定される。すなわち、電気化学素子を構成する一方の電極として、天然黒鉛を活物質とする電極を用意する。天然黒鉛としては、例えば中越黒鉛製造所製の商品名LF-18Aが使用でき、そしてその天然黒鉛量は15mg以上とし、電極の目付け量は10～15mg/cm²程度とする。なお使用する天然黒鉛は、表面処理を施したものは適切ではなく、また電気化学セルとして2週間以上の長期保存をしたり、20サイクル以上充放電操作を繰り返したり、高温保存テストを行ったものから再使用することも適切ではない。

【0018】もう一方の電極として、金属リチウムを活物質とする電極を用意する。両電極との間には、非水電解液を含浸させた電気絶縁性の多孔膜を介在させると、測定用の電気化学素子が出来上がる。非水電解液には、電解質であるLiPF₆が非水溶媒に0.5～2、好ましくは0.7～1.5（モル/l）の濃度で溶解している。ここで、電極と非水電解液との重量比率は、天然黒鉛1に対して非水電解液2～4とする。

【0019】このようにして製作された電気化学素子に、予めエージングしてから、60℃で0.01Vを印加し、25時間印加を継続する。印加と共にこの電気化学素子に流れる電流値、すなわち漏れ電流値は、図3にその一例を示したように徐々に減少し、15時間を越えるとはほぼ一定値になる。従って、漏れ電流の測定は、60℃で0.01Vを印加し、印加開始から25時間後の測定値を求め、その測定値（ μ A）を天然黒鉛1mg当たりの値に換算し、その換算値を漏れ電流値（ μ A/mg）とする。

【0020】非水電解液の構成

本発明に係わる非水電解液は、非水溶媒にリチウム塩を溶解させ、それが電解質として作用する電解液であって、使用される非水電解液は、前述の漏れ電流値が天然黒鉛1mg当たり0.25 μ A以下に測定されるものである。

【0021】電解質として使用可能なリチウム塩としては、LiF、LiCl、LiBr、LiI、Li₂SO₄、LiOH、LiSO₃CH₃、LiSO₃C₆H₄CH₃、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、Li₂SiF₆、LiC₄F₉SO₃、LiC₈F₁₇SO₃などのリチウム塩が挙げられる。

【0022】また、次の一般式で示されるリチウム塩も

使用することができる。LiOSO₂R₈、LiN(SO₂R₉)(SO₂R₁₀)、LiC(SO₂R₁₁)(SO₂R₁₂)(SO₂R₁₃)、LiN(SO₂OR₁₄)(SO₂OR₁₅)(ここで、R₈~R₁₅は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1~6のパーフルオロアルキル基である)。これらのリチウム塩は単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせて、混合して使用してもよい。

【0023】これらの内、LiPF₆、LiBF₄、LiOSO₂R₈、LiN(SO₂R₉)(SO₂R₁₀)、LiC(SO₂R₁₁)(SO₂R₁₂)(SO₂R₁₃)、LiN(SO₂OR₁₄)(SO₂OR₁₅)が好ましく、さらには、LiPF₆、LiBF₄が最も好ましく使用される。

【0024】非水溶媒としては、炭酸エステル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの鎖状カルボン酸エステル、リン酸トリメチルなどのリン酸エステル、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル、テトラヒドロフランなどの環状エーテル、ジメチルホルムアミドなどのアミド、メチル-N、N-ジメチルカーバメートなどの鎖状カーバメート、γ-ブチロラクトンなどの環状エステル、スルホランなどの環状スルホン、N-メチルオキサゾリジノンなどの環状カーバメート、N-メチルピロリドンなどの環状アミド、N、N-ジメチルイミダゾリドンなどの環状ウレア等の溶媒や、これらの混合物を使用することができる。

【0025】これらの非水溶媒の中でも、電気化学的安定性の点から、炭酸エステルまたは鎖状カルボン酸エステルが望ましく、さらには、環状炭酸エステルや鎖状炭酸エステルであることが望ましい。環状炭酸エステルの例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカーボネートなどが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネートなどが挙げられる。

【0026】環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとは、両者を混合して使用することが望ましく、その時の混合割合は、重量%で表して、環状炭酸エステル：鎖状炭酸エステルが5：95~95：5、好ましくは20：80~60：40である。

【0027】また、本発明に係わる非水電解液には、前記の非水溶媒に加えて、溶媒に可溶性の少量の添加剤を混合することが望ましい。そのような添加剤としては、電気化学的に分解された時に電解液に難溶性になる化合物であって、例えば、炭素-炭素二重結合のような多重結合を有する不飽和化合物や、イソシアヌル酸エステル

類のように分子内に複数の反応点を有する化合物等を好適に使用することができる。

【0028】具体例として、次の化合物を挙げることができる。

(a) ジビニルエチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、アクリロイロキシメチルエチレンカーボネート、メタクリロイロキシメチルエチレンカーボネート、フェニレンジ(メチルカーボネート)のような二重結合を有する不飽和カーボネート化合物

(b) マレイン酸、無水マレイン酸、N-エチルマレイミド、フタル酸、無水フタル酸、スルホレン、ジビニルスルホンのような不飽和化合物

【0029】(c) イソシアヌル酸トリカルボキシエチル、イソシアヌル酸トリ(メトキシカルボニルエチル)、イソシアヌル酸トリ(エトキシカルボニルエチル)、イソシアヌル酸トリアルキル(アルキル基：メチル、エチル、プロピル)、イソシアヌル酸トリ(トリメトキシシリルプロピル)、イソシアヌル酸トリ(ヒドロキシエチル)、イソシアヌル酸トリ(グリシジル)、イソシアヌル酸トリ(アクリロイロキシエチル)、イソシアヌル酸トリ(メタクリロイロキシエチル)、イソシアヌル酸トリビニル、イソシアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリフェニルのようなイソシアヌル酸エステル類

【0030】これらの中でも、ジビニルエチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、無水マレイン酸、無水フタル酸、フェニレンジ(メチルカーボネート)、ジビニルスルホン、イソシアヌル酸トリカルボキシエチル、イソシアヌル酸トリ(アクリロイロキシエチル)が好ましい。

【0031】これらの添加剤は、非水電解液中に、非水溶媒95~99.99重量%、添加剤0.01~5重量%の割合になるよう添加混合されることが望ましい。この範囲内にあると、漏れ電流値を減少させる効果が表われ、電池の高温保存特性や充放電サイクルを向上させることができる。

【0032】電解質としてのリチウム塩は前記の添加剤を含む非水溶媒中に溶解され、0.1~3(モル/リットル)、好ましくは0.5~2(モル/リットル)の濃度範囲に調製され、使用される。非水電解液には、必要に応じて、安定剤等の添加物を適宜加えることができる。

【0033】これまでに説明した非水電解液は、リチウム塩を非水溶媒に溶解した溶液状態で使用することがリチウムイオン伝導度を高くする上で望ましく、その溶液を多孔性不溶性高分子に含浸した状態で使用しても、あるいはその電解液で高分子物質を膨潤させたゲル高分子電解質の状態で使用しても、さらにはアルミナ、シリカなどの無機担持体に含浸した状態で使用してもよい。

【0034】二 次 電 池

本発明に係わる二次電池は、負極活物質としてリチウムイオンのドーパ、脱ドーパが可能な炭素材料を含む負極と、正極と、前述の非水電解液とから構成されている。

【0035】負極活物質としては、リチウムイオンのドーパ、脱ドーパが可能な炭素材料が使用され、その中で望ましい炭素材料としては、大別して黒鉛質炭素材料と非晶質炭素材料とに分類される。黒鉛質炭素材料は、その(002)面の面間隔が0.34nm以下の結晶性の高い炭素からなる材料であり、非晶質炭素材料は、(002)面の面間隔が0.34nmを超える材料である。特に、黒鉛質炭素材料を使用した場合には漏れ電流を減少させる効果が高く、具体的には、天然黒鉛、メソフェーズカーボンファイバー、メソフェーズカーボンマイクロビーズ、その他種々の炭素を含む基質を2000℃以上で焼成したもの、熱分解黒鉛などが挙げられる。

【0036】また正極を構成する正極活物質としては、リチウムと遷移金属とからなる複合酸化物、例えば LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_2$ 、あるいは遷移金属酸化物や硫化物、例えば MoS_2 、 V_2O_5 、 TiO_2 、 MnO_2 、あるいは導電性高分子、例えばポリアニリンジスルフィド化合物を用いることができる。特にリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物が好ましい。

【0037】このような材料を用いた非水電解液二次電池は、円筒型、コイン型、シート型、あるいは角型等の形状に成形して使用することができる。代表例として円筒型非水電解液二次電池を説明する。図1にその構造を示すように、この電池は、負極集電体9に負極活物質を塗布してなる負極1と、正極集電体10に正極活物質を塗布してなる正極2とを、非水電解液が注入されたセパレータ3を介して巻回し、この巻回体の上下に絶縁板4を載置した状態で電池缶5に収納したものである。電池缶5には、電池蓋7が封口ガasket6を介してかしめることにより取り付けられ、それぞれ負極リード11および正極リード12を介して負極1あるいは正極2と電気的に接続され、電池の負極あるいは正極として機能している。

【0038】図1では、セパレータ3として多孔性の膜を使用しているが、電解質として、非水電解液で高分子物質を膨潤させたゲル高分子電解質の場合や、非水電解液をアルミナ、シリカなどの無機担持体中含浸させたもの場合は、必ずしもセパレータは必要でない。

【0039】この電池では、正極リード12は、電流遮断用薄板8を介して電池蓋7との電気的接続が図られている。電池内部の圧力が上昇すると、電流遮断用薄板8が押し上げられて変形し、正極リード12が上記薄板8と溶接された部分を残して切断され、電流が遮断されるようになっている。

【0040】図2は、コイン型非水電解液二次電池の例である。この電池では、円盤状負極13、円盤状正極1

4、非水電解液を含むセパレータ15、アルミニウムまたはステンレスの板17、およびバネ20が、負極13、セパレータ15、正極14、アルミニウムまたはステンレスの板17、バネ20の順序で積層されている。各部品は、この積層状態で電池缶16に収納され、電池缶蓋19がガスケット18を介してかしめることにより取り付けられている。負極13、セパレータ15、正極14としては、前記と同様のものが使用される。また電池缶16、電池缶蓋19、バネ20は、電解液で腐食されにくいステンレスなどの材質のものが使用される。

【0041】

【実施例】次に実施例を通して本発明を具体的に説明するが、本発明はそれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0042】まず、天然黒鉛電極および LiCoO_2 電極を作製し、それを用いて Li -天然黒鉛電池および LiCoO_2 -天然黒鉛電池を作製し、それぞれの電池に付いて漏れ電流値および高温保存特性を測定した。

【0043】＜天然黒鉛電極の作製＞黒鉛質炭素材料として、天然黒鉛(中越黒鉛社製品、LF-18A)を準備し、この天然黒鉛粉末87重量部と結着剤のポリフッ化ビニリデン(PVDF)13重量部とを混合し、溶剤のN-メチルピロリジノンに分散させ、天然黒鉛合剤スラリーを調製した。この負極合剤スラリーを厚さ18 μm の帯状銅箔製の集電体に塗布し、乾燥させた後、圧縮成形し、これを直径14mmの円盤状に打ち抜いて、コイン状の天然黒鉛電極を得た。この天然黒鉛電極合剤の厚さは110 μm 、重量は20mg/ ϕ 14mmであった。

【0044】＜ LiCoO_2 電極の作製＞ LiCoO_2 (本荘FMCエナジーシステムズ社製品、HLC-21)90重量部、導電材としての黒鉛6重量部、アセチレンブラック1重量部、および結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVDF)3重量部とを混合し、溶剤のN-メチルピロリジノンに分散させ、 LiCoO_2 合剤スラリーを調製した。この LiCoO_2 合剤スラリーを厚さ20 μm のアルミ箔に塗布し、乾燥させた後、圧縮成形し、これを直径13mmの円盤状に打ち抜いて、 LiCoO_2 電極を作製した。 LiCoO_2 合剤の厚さは90 μm 、重量は35mg/ ϕ 13mmであった。

【0045】＜ Li -天然黒鉛電池の作製＞図2に示したコイン型電池を作製した。すなわち、直径14mmの天然黒鉛電極14、直径16mmで厚さ0.3mmの金属リチウム箔13、および厚さ25 μm 、直径19mmの微多孔性ポリプロピレンフィルム製のセパレータ15を、ステンレス製の2032サイズの電池缶16に、金属リチウム箔13、セパレータ15、天然黒鉛電極14の順序に積層した。

【0046】その後、セパレータ15に非水電解液0.05mlを注入し、さらに厚さ1.5mm、直径15.

5mmのステンレス製の板17、およびバネ20を電池缶16に収納した。最後にポリプロピレン製のガスケット18を介して、電池缶蓋19をかしめることにより、電池内の気密性を保持し、直径20mm、高さ3.2mmのコイン型Li-C₆O₂-天然黒鉛電池を作製した。

【0047】<Li-C₆O₂-天然黒鉛電池の作製>直径13mmのLi-C₆O₂電極14、直径14mmの天然黒鉛電極13、および厚さ25μm、直径16mmの微多孔性ポリプロピレンフィルム製のセパレータ15を、ステンレス製の2032サイズの電池缶16に、天然黒鉛電極13、セパレータ15、Li-C₆O₂電極14の順序に積層した。

【0048】その後、セパレータ15に非水電解液0.03mlを注入し、さらに厚さ1.2mm、直径16mmのアルミニウム製の板17、およびバネ20を電池缶16に収納した。最後にポリプロピレン製のガスケット18を介して、電池缶蓋19をかしめることにより、電池内の気密性を保持し、直径20mm、高さ3.2mmのコイン型Li-C₆O₂-天然黒鉛電池を作製した。

【0049】<漏れ電流値の測定>Li-天然黒鉛電池の漏れ電流値測定に先立ち、次に記す条件でエージングを行った。エージング条件は、約0.6mA/cm²の電流密度で0Vまで放電した後0Vに保持して全放電時間を10時間とし、その後約0.6mA/cm²の電流密度で1.2Vまで充電してから1.2Vに保持して全充電時間を10時間とする。次に、約1.2mA/cm²の電流密度で0Vまで放電した後0Vに保持して全放電時間を5時間とし、その後約1.2mA/cm²の電流密度で1.2Vまで充電してから1.2Vに保持して全充電時間を5時間とする充放電操作を1サイクルとして、この操作のみ2サイクル行った。

【0050】次に、この電池を60℃に昇温し、0.2mA定電流、0.01V定電圧の条件で全25時間放電を続け、この時電池に流れた電流値を測定し、放電時間に対する電流値の変化を追跡した。25時間後の電流値を漏れ電流値計算のために測定した。

【0051】<高温保存テスト>Li-天然黒鉛電池の場合には、まず前記と同様の条件でエージングを行い、その後、後半部分の3サイクル目として2mA定電流、0.01V定電圧の条件で全10時間の放電を行なった。次いで、この電池を60℃の恒温槽に14日間保存した後、2mA定電流、1.2V定電圧の条件で全5時間の充電を行なった。この時、高温保存前3サイクル目の放電容量に対する保存後の充電容量の比率を容量残存率(%)として求めた。この容量残存率に基づいて高温保存特性の評価を行った。

【0052】Li-C₆O₂-天然黒鉛電池の場合には、まず次の条件でエージングを行った。すなわち、0.5mAの定電流、4.2Vの定電圧の条件で、4.2Vでの電流値が0.05mAになるまで充電し、その後1m

Aの定電流、3.0Vの定電圧の条件で、3.0Vでの電流値が0.05mAになるまで放電した。次いで、1mAの定電流、3.85Vの定電圧の条件で、3.85Vでの電流値が0.05mAになるまで充電を行った。

【0053】次いで、60℃の恒温槽に1日間保存し、その後、1mAの定電流、3.0Vの定電圧の条件で、3.0Vでの電流値が0.05mAになるまで放電を行った。この時の、高温保存前3.85Vまでの充電容量に対する、保存後の放電容量の比率を容量残存率(%)として求めた。

【0054】(実施例1) LiPF₆を15.2g(100mmol)を、エチレンカーボネート(EC、39.8重量%)、ジメチルカーボネート(DMC、59.7重量%)およびジビニルエチレンカーボネート(DVEC、0.5重量%)の混合溶媒に溶解させて、25℃で100mlとし、LiPF₆濃度1(mol/l)の非水電解液を調製した。

【0055】この非水電解液について漏れ電流値を測定した。図3からわかるように、Li-天然黒鉛電池に流れた電流、すなわち漏れ電流は15~25時間ではば一定になり、25時間後の漏れ電流値は、天然黒鉛1mg当たり0.22μAであった。また、Li-天然黒鉛電池の高温保存特性を調べ、容量残存率(%)を表1に記載した。

【0056】(実施例2) 実施例1において、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)およびジビニルエチレンカーボネート(DVEC)の混合割合を変えた以外は実施例1と同様に操作して漏れ電流値を測定した。また、この非水電解液をLi-C₆O₂-天然黒鉛電池に適用し、容量残存率(%)を測定して表1に併せて記した。

【0057】(実施例3~10) 実施例1において、ジビニルエチレンカーボネートの代わりにビニルエチレンカーボネート、無水マレイン酸、無水フタル酸、フェニレンジ(メチルカーボネート)、イソシアヌル酸トリカルボキシエチル、イソシアヌル酸トリ(アクリロイロキシエチル)およびジビニルスルホンをそれぞれ用いた以外は実施例1と同様に行った。漏れ電流値を測定した結果を表1に記した。

【0058】(比較例1) 非水電解液として、エチレンカーボネート(EC、40重量%)とジメチルカーボネート(DMC、60重量%)の混合溶媒を用いた以外は実施例1と同様に行い、漏れ電流値を測定し、表1に併せて記載した。さらに、Li-天然黒鉛電池およびLi-C₆O₂-天然黒鉛電池の容量残存率(%)についても測定し、表1に記した。

【0059】

【表1】

	添加剤の種類	溶媒組成 (重量%) EC : DMC : 添加剤	漏れ電流値 (μ A/mg)	容量残存率 (%)	
				電池A*	電池B**
実施例 1	ジビニルエチレンカーボネート	39.8 59.7 0.5	0.22	90	—
実施例 2	同上	39.2 58.8 2.0	—	—	88
実施例 3	ビニルエチレンカーボネート	39.8 59.7 0.5	0.24	—	—
実施例 4	無水マレイン酸	39.8 59.7 0.5	0.22	—	—
実施例 5	無水フタル酸	39.8 59.7 0.5	0.25	—	—
実施例 6	フェニレンジ (メチルカーボネート)	39.8 59.7 0.5	0.24	—	—
実施例 7	イソシアヌル酸トリカルボキシエチル	39.9 59.9 0.2	0.22	—	87
実施例 8	イソシアヌル酸トリ (アクリロイロキシ シエチル)	39.8 59.7 0.5	0.23	—	—
実施例 9	同上	39.2 58.8 2.0	—	—	86
実施例 10	ジビニルスルホン	39.2 58.8 2.0	0.20	—	90
比較例 1	なし	40 60 0	0.27	76	84

* 電池A: Li-天然黒鉛電池
** 電池B: LiCoO₂-天然黒鉛電池

10

20

30

40

【0060】実施例1～10および比較例1の結果から、漏れ電流値が小さくなるほど、高温保存試験での容量残存率も高く、電池寿命が向上することがわかった。

【0061】

【発明の効果】本発明の非水電解液は、漏れ電流値を天然黒鉛1mgあたり0.25 μ A以下としたので、電極上での非水溶媒の電気分解反応を最小限に抑制することができ、安定した非水電解液になっている。さらに、そのような非水電解液を使用した二次電池は、高温保存特性が向上しており、充放電サイクル特性の改良および電池寿命の延長に寄与するものと思われる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係わる非水電解液を適用した円筒型二次電池の断面図である。

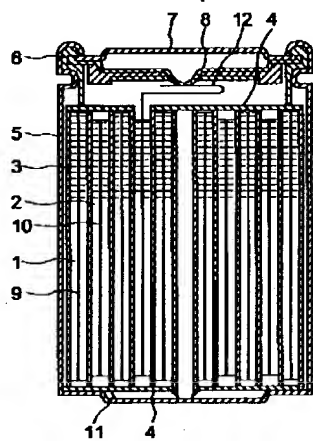
【図2】 本発明に係わる非水電解液を適用したコイン型二次電池の断面図である。

【図3】 放電時間(hr)に対する電池に流れた漏れ電流値(μ A)の変化を示すチャートである。

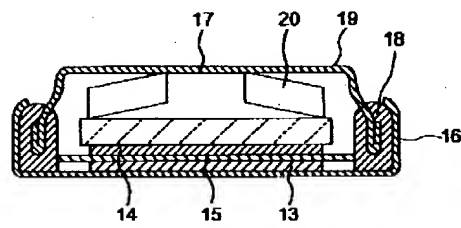
【符号の説明】

- 1、13.....負極
- 2、14.....正極
- 3、15.....セパレータ
- 5、16.....電池缶
- 7、19.....電池蓋
- 9.....負極集電体
- 10.....正極集電体

【図1】



【図2】



【図3】

